

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-202814
(43)Date of publication of application : 05.08.1997

(51)Int.Cl. C08F214/26
C08F 2/22
C08F214/28
C08F216/12

(21)Application number : 08-233673 (71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS & CO
(22)Date of filing : 16.08.1996 (72)Inventor : BLAIR LESLIE MITCHELL

(30)Priority

Priority number : 95 2405 Priority date : 17.08.1995 Priority country : US
96 12241 23.02.1996
US

(54) POLYMERIZATION OF COPOLYMER OF TETRAFLUOROETHYLENE AND HEXAFLUOROPROPYLENE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound capable of being melted and secondarily processed, by carrying out copolymerization in an aqueous medium in the presence of a water-soluble initiator, a dispersant and a chain transfer agent.

SOLUTION: In preparing a partially crystallizable copolymer containing at least 0.3% total unstable part by copolymerizing (D) tetrafluoroethylene with hexafluoropropylene in an aqueous medium in the presence of (A) a water-soluble initiator, (B) a dispersant and optionally (C) a chain transfer agent, the amount of the component A is reduced, a part not more than a half of the copolymer is made to start by the component A, the amount of the component C is increased, the component A is supplemented with the component C in starting of the copolymer, the amount of the component E is adjusted to an amount corresponding to 2.0-5.0 HFPI, (F) the amount of a fluorinated vinyl ether is made 0.2-0.4wt.% and the copolymerization is carried out to give the objective copolymer containing $\leq 0.2\%$ total unstable part in a polymerized state.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.07.2003
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-202814

(43) 公開日 平成9年(1997)8月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	/ F I	技術表示箇所
C 0 8 F 214/26	MKQ		C 0 8 F 214/26	MKQ
2/22	MBM		2/22	MBM
214/28	MKR		214/28	MKR
216/12	MKX		216/12	MKX

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平8-233673	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ ントン、マーケット・ストリート 1007
(22) 出願日	平成8年(1996)8月16日	(72) 発明者	レスリー・ミッチェル・ブレア アメリカ合衆国ウエストバージニア州 26101パーカーズバーグ・レイクドライブ 42
(31) 優先権主張番号	60/002405	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉 (外1名)
(32) 優先日	1995年8月17日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	60/012241		
(32) 優先日	1996年2月23日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンの共重合体の重合方法

(57) 【要約】

【課題】 費用がかかる安定化仕上げ工程なしで商業的な使用が十分可能であるほど安定な T F E / H F P 共重合体を水性方法により製造することが本発明の課題である。

【解決手段】 水性重合方法が重合された状態で低い不安定性を有するテトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンの共重合体を生成し、且つこの方法は複雑な仕上げ段階なしに使用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 共重合を水性媒体中で水溶性開始剤、分散剤、および場合により連鎖移動剤の存在下で行って、テトラフルオロエチレンをヘキサフルオロプロピレンと共重合させて、少なくとも0.3%の合計不安定部分を有する部分的-結晶性共重合体を製造する方法において、(a) 該水溶性開始剤の量を減らし、製造される該共重合体分子の半分より多くない部分を該開始剤により開始させ、(b) 場合により使用される該連鎖移動剤の量を増やし、製造される該共重合体分子の開始に関して連鎖移動が該開始剤を補い、(c) 存在するヘキサフルオロプロピレンの量を減らして、(a) および (b) により引き起こされる共重合速度における減少を相殺し、このことが共重合に対してなされる唯一の変化である場合には該共重合体の靱性減少も引き起こし、すなわち該共重合体に加えられるヘキサフルオロプロピレンの量を2.0-5.0のHFPに相当するようにし、そして

(d) 弗素化されたビニルエーテルを該テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンとの共重合用の該水性媒体に、ヘキサフルオロプロピレンにおける減少により生ずる靱性の損失を埋め合わせる量で加え、すなわち該共重合体に加えられる弗素化されたビニルエーテルの量を0.2-0.4重量%とすることにより、該共重合を行って0.2%より多くない合計不安定部分を有する重合された状態の該共重合体を製造することを含んでなる改良。

【請求項2】 テトラフルオロエチレンをヘキサフルオロプロピレンと水性媒体中で水溶性開始剤および分散剤の存在下で共重合させて、少なくとも0.3%の合計不安定部分を有するテトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンの部分的-結晶性共重合体を得る方法において、該共重合を連鎖移動剤の存在下で実施しそして該開始剤が製造される該共重合体分子の半分より多くない部分を開始させるのに有効な量で存在しており、0.2%より多くない合計不安定部分を有する重合された状態の該共重合体を得ることを含んでなる改良。

【請求項3】 テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンを水溶性開始剤および連鎖移動剤を含む水性媒体の中で共重合することを含んでなり、製造される共重合体分子の半分より多くない部分が該開始剤により開始され、そして製造される該共重合体分子の開始に関して連鎖移動が該開始剤を補う、テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンを含んでなる部分的-結晶性共重合体の水性分散重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【関連出願】 本出願は1996年2月23日に提出された暫定出願60/012,241の継続出願および1995年8月17日に提出された暫定出願60/002,405の一部継続出願である。

【0002】

【発明の分野】 本発明は溶融二次加工可能なテトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンの共重合体の分野である。

【0003】

【発明の背景】 テトラフルオロエチレン (TFE) およびヘキサフルオロプロピレン (HFP) の溶融二次加工可能な共重合体は、それらを製造するための重合方法と同様に、良く知られている。Bro および Sandt はしばしば引用される米国特許第2,946,763号で水溶性フリーラジカル開始剤を使用する水性方法を開示している。そこに開示されているように、高水準のHFPの加入は、TFEの高い反応性と比べてHFPの低い反応性のために、非常に困難である。HFPの反応性を高めるための一般的な方式は、できるだけ高い、例えば100°C近くおよびそれ以上の、温度において重合を行うことである。TFE/HFP共重合体のための重合温度に関する考察は、例えば、Morgan により米国特許第5,266,639号に論じられている。

【0004】 使用される開始剤の影響で、例えば Bro および Sandt の方法の如き水性方法により製造される TFE/HFP 共重合体は不安定な末端基、特に-COOH またはその塩、を有しており、それはその後の加工中に分解しそして完成製品中で許容できないような気泡の生成をもたらすことがある。そのような重合体の末端基を安定化させるための種々の方法が考案されている。例えば、Schreyer は米国特許第3,085,083号で不安定なカルボキシレート末端基を比較的安定な-CF₃H (水素化物) 末端基に転化させることによりそのような重合体の安定性を改良するための湿潤熱処理方法を開示している。

【0005】 TFE/HFP 共重合体における不安定性の第二の原因はHFPジアド(diads)の存在に起因する骨格不安定性であると信じられている。Morgan および Sloanは米国特許第4,626,587号でTFE/HFP 共重合体における骨格不安定性を減じるための高-剪断熱機械的方法を開示している。重合体が不安定な末端基を含むかまたは高-剪断押し出し機からの取り出し後に劣悪な色を有するなら、そのような問題は弗素化(元素状弗素との接触)により除けることが開示されている。Bro および Sandt の重合方法により製造されそして高-剪断押し出しにより安定化されたTFE/HFP 共重合体は一般的に後処理を必要とする。そのような重合体の仕上げ段階は時間がかかり且つ費用もかかる。

【0006】 分子量分布の調節によるものとされるダイ膨張を調節するためのTFEおよびPAVEの二元重合体の水性重合におけるある種の連鎖移動剤の使用は、Grasham および Vogelwohl により米国特許第3,635,926号に開示されている。しかしながら、連鎖移動剤の使用は重合速度に対して抑制的な影響を有する。これ

は特にTFEおよびHFPの共重合においては望ましくなく、これに関してはHFPの低い反応性自体が反応速度に対して好ましくない影響を有する。

【0007】TFE/HFP共重合体のHFP含有量はHFP Iの測定を基にしていることはこの分野で一般的である。この量はBroおよびSandtにより米国特許第2,946,763号に導入されており、彼らはHFP IからHFP含有量(重量%)を得るための倍数因数4.5も導入した。最近の検定法は別の倍数因数を導入しているが、種々の時間における赤外測定から演繹されるHFP I値が一般的に信頼性があるとみなされる。

【0008】費用がかかる安定化仕上げ工程なしで商業的な使用が十分可能であるほど安定なTFE/HFP共重合体を水性方法により製造するという問題が残っている。そのような共重合体は0.2%より多くない以下で定義されている合計不安定部分を有していなければならない。

【0009】

【発明の要旨】本発明は、水性媒体中で水溶性開始剤および分散剤の存在下でテトラフルオロエチレンをヘキサフルオロプロピレンと共重合させて、少なくとも0.3%の合計不安定部分を有する部分的-結晶性共重合体を得る方法に関する。合計不安定部分を0.2%より多くないように減少させるためのこの方法における改良によると、共重合は連鎖移動剤を存在させて行われ、そして該開始剤は製造される該共重合体分子の半分より多くない部分を開始させるのに有効な量で存在する。

【0010】テトラフルオロエチレンをヘキサフルオロプロピレンと共重合させるこの方法における他の改良によると、存在するヘキサフルオロプロピレンの量を減らして、使用される連鎖移動剤の量により引き起こされる共重合速度における減少を相殺し、そして弗素化されたビニルエーテルをテトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンとの共重合用の水性媒体に加えて、ヘキサフルオロプロピレンの減少が共重合に対して行われる唯一の変化である場合には、ヘキサフルオロプロピレンにおける減少により生ずる共重合体の靱性損失を埋め合わせる。生成する部分的-結晶性共重合体はテトラフルオロエチレン、2.0-5.0のHFP Iに相当する量のヘキサフルオロプロピレン、および0.2-4重量%の少なくとも1種の弗素化されたビニルエーテルを含んでなる。

【0011】

【発明の詳細な記述】製造される重合体分子の相対的小部分だけの生成を開始するための水溶性フリーラジカル開始剤および高濃度の連鎖移動剤(CTA)を使用して、製造される重合体分子の相対的大部分の生成を連鎖移動で開始することにより、溶融加工における使用に適するTFE/HFP共重合体を特別な安定化工程段階なしで製造できることが発見された。開始剤および連鎖移

動剤により開始される重合体分子の割合は過去の重合法と比べてそれぞれ前者は少なくそして後者は多い。高濃度のCTAの使用にもかかわらず許容できる反応速度を得るためには、重合におけるHFPの濃度およびその結果としての共重合体中のHFPの量は減じられる。満足のいく靱性を得るためには、HFPの減少を共重合体中の弗素化されたビニルエーテル(FVE)の量における比較的小さい増加により相殺する。CTAの存在下で満足のいく分子量を得るためには、開始剤濃度をCTAの不存在下で必要なものと比べて下げる。増加したCTAおよび減じられた開始剤の組み合わせ使用が改良された合計安定性、すなわち減じられた骨格不安定性および減じられた-COOH末端基数の組み合わせ、をもたらす。

【0012】本発明の方法により製造されるTFE/HFP/FVE共重合体はHFP I=2.0-5.0、好適にはHFP I=2.0-4.1、に相当するHFP含有量を有する。重合における生産性の理由のために、HFP I=2.0-3.5に相当するHFP含有量が特に好ましい。HFP Iは以下に概略記載されている赤外法により測定される。

【0013】本発明の方法により製造される共重合体のFVE含有量は0.2-4重量%、好適には0.4-2重量%、の範囲である。本発明の方法で使用できるビニルエーテル類には、式 $CF_2=CFOR$ または $CF_2=CF-OR'-OR$ 【式中、-Rおよび-R'-は独立して完全に弗素化されたもしくは部分的に弗素化された炭素数1-8の線状または分枝鎖状のアルキルおよびアルキレン基である】のものが包含される。好適な-R基の炭素数は1-4であり、好適な-R'-基の炭素数は2-4である。式 $CF_2=CFOR$ のFVE、特にペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)(PAVE)、が好ましい。好適なPAVEにはペルフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE)、ペルフルオロ(エチルビニルエーテル)(PEVE)、およびペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)が包含される。PEVEが特に好ましい。

【0014】当技術の専門家は1種もしくはそれ以上の他の共重合可能な単量体を本発明の方法により製造されるTFE/HFP/FVE共重合体の中に加えることを認識するであろう。そのような他の単量体の量は、生成する共重合体が重合された状態の樹脂に関して、すなわち予め溶融されていない樹脂に関して、示差走査熱量計による溶融吸熱の検出により示された場合に、部分的に結晶性のままであるようなものである。

【0015】本発明の方法により製造される共重合体は一般的に $0.5-50 \times 10^3 Pa.s$ の範囲の溶融粘度(MV)を有する。 $1-10 \times 10^3 Pa.s$ の範囲のMVが好ましい。

【0016】本発明の重合方法は水性分散重合方法であ

10

20

30

40

50

る。良く知られているように、そのような方法は有機液体、一般的にはハロゲン化された化合物、の存在下で実施することができる。しかしながら、最近の環境的な関心を考慮すると、そのような化合物の不存在下での重合、すなわち無溶媒水性分散重合が好ましい。

【0017】本発明の方法は、TFE/HFP共重合体を重合するための既知の水性方法と、製造される重合体の量に関して非常に大量の連鎖移動剤(CTA)および非常に少量の開始剤を使用するという点で異なっている。CTAおよび開始剤の量は無関係ではなく対になっており、すなわち製造される合計量の重合体分子を開始する際に連鎖移動剤および開始剤が互いに補っている。選択されるCTAおよび開始剤に関しては、選択される組成および選択される分子量を有する共重合体を製造するために本発明の方法で使用される一方の量の選択が他方の量を定める。それ故、対になった量は1モルの共重合体を製造するために使用される開始剤の量に関して表示することができる。

【0018】TFE共重合体の乳化(分散)重合で一般的に使用される開始剤は、水溶性フリーラジカル開始剤、例えば過硫酸アンモニウム(APS)、過硫酸カリウム(KPS)、もしくは過酸化二琥珀酸、またはレドックス系、例えば過マンガン酸カリウムを基にしたものである。そのような開始剤を本発明の方法で使用することができる。APSおよび/またはKPSが好ましい。開始剤の使用量は使用されるCTAの有効量に依存する。連鎖移動効果と開始剤効果との間の相互作用のために、組み合わせ効果を開始剤に関して記載することができる。開始剤効果は変動するため、減じられた-COOH末端基数を得るために必要な開始剤の量は開始剤によって変動することは理解されよう。しかしながら、高温(例えば100°C)において開始効果が100%に達するようなAPSおよびKPSに関しては、製造される重合体の量に関する開始剤の量は一般的に0.5モル/モルより少なく、望ましくは0.35モル/モルより多くなく、そして好適には0.2モル/モルより多くない。例えば低温におけるAPSまたはKPSのように開始剤が比較的低い開始効果を有する時には、これらの開始剤の量は開始剤により開始される(製造される)重合体分子の割合に関係する。両方の状況とも1モルの製造される重合体当たりの有効開始剤量として記載することができる。一般的には、開始剤減少に相応した開始による-COOH末端基数における減少が、CTAの不存在下で製造される同じMVの共重合体と比べて得られるであろう。

【0019】FVEの転位(水性媒体中で加水分解して-COOH末端となる-COF末端を生成する)からの-COOH末端基数に対する寄与もあり、この転位が成長する分子を終結させる。-COOH数に対するFVE転位の寄与は少なくともFVEタイプ、FVE濃度、お

よび反応温度に依存するであろう。水溶性開始剤による開始を補うため、すなわち開始剤により開始されなかった分子の生成を開始することにより、重合反応で起きる連鎖移動に寄与するものは、FVEおよびCTAの組み合わせられた寄与である。-COOH数に対するFVE転位の寄与は、重合を例えば炭酸アンモニウムまたはアンモニア(水酸化アンモニウム)の如き緩衝剤で緩衝することにより、相殺することができる。米国特許第3,635,926号に開示されているように、そのような緩衝剤がアミド末端基を生成する。

【0020】本発明の方法においては広範囲の化合物をCTAとして使用することができる。そのような化合物には、例えば、水素-含有化合物、例えば、水素自身、低級アルカン類、およびハロゲン原子で部分的に置換された低級アルカン類が包含される。そのような化合物の連鎖移動活性は、TFE/HFP重合で使用される時には、比較的安定な-CF₂H末端基を有する共重合体を生じうる。CTAは、CTAの素性により、他の相対的に安定な末端基に寄与することもできる。好適なCTAには、メタン、エタン、並びに置換された炭化水素類、例えば塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、および四塩化炭素が包含される。所望する分子量を得るために使用されるCTAのモル量は、開始剤の使用量および選択される連鎖移動剤の効果に依存するであろう。連鎖移動効果は化合物ごとに実質的に変動しうる。起こりうるFVEの転位は連鎖移動も引き起こすため、CTAの使用量は本発明のTFE/HFP重合方法で使用されるFVEのタイプおよび濃度にも依存するであろう。

【0021】CTAによるまたはFVEによるどちらでも、連鎖移動の他の効果は連鎖移動に固有な成長する分子の終結と関連がある。分子が連鎖移動により終結する時には、それはカップリングによって終結することはできず、従って経歴的に推定される骨格不安定性原因であるHFPジアドの生成中には沈黙することができない。それ故、本発明の方法で使用される高濃度のCTAは骨格不安定性の減少並びに開始による-COOH末端基の減少をもたらす。

【0022】本発明の重合方法により製造されるTFE/HFP共重合体の合計安定性、または不安定性は、調節された高温露呈の結果としての重量損失により特徴づけられる。1つの方法は湿潤熱処理(HHT)サイクル後の合計重量損失である。下記のHHTはSchreyerにより開示されているもの(米国特許第3,085,083号)と同様である。合計不安定部分(TUF)を測定するために設定された第二の方法は、これも以下に記載されているように、乾燥窒素中での種々の時間にわたる高温露呈後に測定された重量損失間の差を含む。TUF方法の高温露呈は調節が容易であり、そして本発明の効果を特徴づけるためにここではTUFが使用される。本発明の方法により製造されるTFE/HFP共重合体に関

するTUFは0.2%より多くなく、好適には0.1%より多くない。上記の如く、相対的に安定な末端基を与えそして骨格不安定性を減じることにより、CTAは二点でTUFの減少に寄与する。

【0023】広範囲の温度を使用することができる。TFEのものと比べて低いHFPの反応性のために、比較的高い温度、例えば約95°-115°Cの範囲の温度、が有利である。以下の実施例で使用される水性半パッチ方法により本発明の共重合体を製造するためには98°-108°Cの範囲の温度が好ましい。乳化重合で使用される界面活性剤は103°-108°Cを超える温度では効果が比較的少ないようであり、そして分散安定性を失う傾向がある。

【0024】TFE/HFP共重合体の分散重合における使用に適する界面活性剤を使用することができる。そのような界面活性剤には、例えば、米国特許第4,380,618号に開示されているペルフルオロオクタン酸アンモニウム(C-8)、ペルフルオロノナン酸アンモニウム(C-9)、並びにペルフルオロアルキルエタンスルホン酸およびそれらの塩が包含される。

【0025】反応器に水、界面活性剤および単量体を充填し、選択された温度に加熱し、そして攪拌を開始し、開始剤の溶液を指示された速度で加えて重合を開始する。圧力低下が、重合が開始したことの一般的な指示である。次に、TFE添加を開始しそして選択されたスキームに従い調節して重合を調整する。最初の開始剤溶液と同一であってもまたは異なってもよい開始剤溶液を一般的には反応全体にわたり加える。

【0026】TFE/HFP共重合の速度を調整するための数種の変法があり、そしてこれらを本発明の方法に適用できる。最初に全てのHFP単量体を予備充填しそして次にTFEを所望する全圧となるまで加えることがほとんどの変法に共通である。開始剤の注入および反応開始後に、追加のTFEを次に加えて選択された圧力を保つ。実際の重合速度を高めまたは低めるためそしてその結果として一定の全圧を保つために必要に応じて攪拌器の速度を変化させながら、TFEを一定速度で加えることができる。或いは、必要に応じて一定の圧力を保つためにTFEを加えながら、全圧および攪拌器速度の両者を一定に保つこともできる。第三の変法は、TFE供給速度を規則的に増加させながら重合を可変攪拌器速度において多段階で行うことである。

【0027】HFP単量体はTFE単量体より反応性のはるかに小さいため、所望するHFPの加入を確実にするためにはHFP/TFE比を高く、しかしFVEの不存在下で同等な靱性を得るために必要なほどは高くなく、すなわちCTAの不存在下での匹敵する反応速度においてできるだけ高く、保つべきである。

【0028】これまででは、ある種の使用のため性質を改良するために、FVEがTFE/HFP共重合に加えら

れていた。本発明では、FVEは主としてHFP含有量を減らすことにより失われた性質を回復させるために増やされ、それを行うとCTAの添加により失われた反応速度が回復する。反応器中へのFVEの予備充填、予備充填およびその後の添加(ポンプ添加)またはポンプ添加のいずれかによりFVEを該方法に加えることができる。FVEがPAVEである時には、PAVEが反応器に予備充填されるならTFEと比べた場合のPAVEの反応性はPAVE加入と比べて満足のいく均一なTFE/HFP共重合体を得られるようなものである。

【0029】本発明の重合方法により製造されるTFE/HFP共重合体は特別な安定化仕上げ段階なしに多くの目的のために使用することができる。仕上げは重合の分散生成物から単離された固体を商業的に通常満足のいくように使用される立方体(ペレット)にするために使用されている所定の押し出し段階の中で行うことができる。そのようなペレット製造は、ツインスクリューおよびシングルスクリュー押し出し機を含む当技術で既知の押し出し装置を用いて行うことができる。

20 【0030】

【実施例】弗素重合体組成は300°Cで圧縮成形された0.095-0.105mm厚さのフィルム上でフーリエ変換赤外(FTIR)分光法を用いて測定された。HFP測定に関しては、米国特許第4,380,618号に記載されている方法が使用された。この方法の適用においては、約10.18mmおよび約4.25mmで見られる帯の吸収が使用された。HFP含有量はHFP指数(HFPI)、すなわち10.18mmの吸収対4.25mmの吸収の比、として表示される。HFP含有量(重量%)は $3.2 \times \text{HFPI}$ として計算された。

【0031】PEVEは9.17mmにおける赤外帯からFTIR分光法を用いて測定された。PEVE含有量(重量%)は $1.3 \times 9.17\text{mm}$ 吸収対4.25mm吸収の比として計算された。9.17mmにおける吸収はTFE/HFP二元重合体基準フィルムを用いて測定され、9.17mm帯の上に重なる強い吸収を引算する。4.25mmの内部厚さの吸収は基準フィルムを使用せずに測定された。

【0032】末端基分析もFTIR分光法により米国特許第3,085,083号に開示されている方法を変えて室温で圧縮成形することにより製造された100mm厚さのフィルムを用いて行われた。3557 cm^{-1} における吸収を使用して-COOH末端基の数を測定し、一方1813 cm^{-1} における吸収と比べた1774 cm^{-1} における吸収を使用して-COOH二量体とも称される水素-結合された-COOH基の数を測定した。ここで報告される時には、-COOHの合計測定数すなわち単量体および二量体の合計が示される。

【0033】弗素重合体の熔融粘度は米国特許第4,380,618号に記載されているように変更されたAS

TM方法D1238-52Tにより測定された。

【0034】弗素重合体樹脂の熱特性はDSCによりASTM D-4591-87の方法により測定された。報告されている溶融温度は二次溶融(second melting)時の吸熱のピーク温度である。

【0035】重合された状態の重合体粒子の平均寸法、すなわち未処理の分散液粒子(RDPS)は光子相関分光法により測定された。

【0036】ASTM D-2176に記載されている標準MIT耐折強度試験機を屈曲寿命(MIT屈曲寿命)を測定するために使用した。測定は冷水中で急冷された圧縮成形フィルムを用いて行われた。フィルム厚さは約 0.008 ± 0.0005 インチ(0.20 ± 0.013 mm)であった。

【0037】以下では、断らない限り、示されている溶液濃度は溶媒である水と1種もしくはそれ以上の溶質との合計重量に基づく。分散液中の重合体固体分の示されている濃度は固体分と水性媒体との合計重量に基づき、そして重量分析法により、すなわち分散液を重量測定し、乾燥し、そして乾燥した固体分を重量測定することにより、または重量分析法と共に用いられる分散液比重の確立された相関法により、測定された。

【0038】合計不安定部分(TUF)が重合体不安定性の測定値として使用された。共重合体樹脂の重量測定されたサンプルを窒素雰囲気下で 360°C に加熱し、そして重量損失 DW_1 および DW_2 をそれぞれ1時間後および2時間後に測定した。次に、TUFを $TUF = 2DW_1 - DW_2$ として計算しそして最初の重量に関して(すなわち、%)で表示した。使用した高温において生ずる背景分解から比較的短時間(1時間以内)で起きたと判定された不安定物体の影響を分離するためにこの差が利用された。TUFは、不安定性末端基による重量損失および一般的にHFPPジアドに起因する骨格不安定性部分による重量損失の合計と解釈される。

【0039】以下の実施例に示されているように、未処理の重合体のサンプルを、13モル%の水を含有する湿った空気中で1.5時間にわたる 360°C の加熱からなる湿潤熱処理(HHT)安定化方法にかけた。HHT後の重量損失が未処理の重合体の安定性の測定値である。

【0040】特定の重合で製造される共重合体のモル量の測定における使用のために、Pa.sでの溶融粘度(MV)から関係式 $M_n = 10570 \times (MV)^{0.73}$ を使用して数平均分子量(M_n)を計算した。製造された共重合体の合計量を、重合中に反応器に加えられたTFEの量および赤外分析により測定された共重合体中の共単量体単位の量から計算した。

【0041】実施例1

約1.5の長さ対直径および80重量部の水容量を有する、円筒形の、水平な、水で覆われ、バドルで撹拌され

ているステンレス鋼反応器に、50部の脱イオン水および0.66部のペルフルオロオクタン酸アンモニウム界面活性剤(C-8, Fluorad FC-143, 3M)の20重量%水溶液を充填した。反応器を35rpmでバドルで撹拌しながら、反応器を 65°C に加熱し、真空にし、TFEを流し、再び真空にし、そして0.0046部(102mm Hgの圧力上昇から計算された)のエタンを加えた。反応器温度を次に 103°C に高め、そして0.43部の液体PEVEを反応器に注入した。温度が 103°C で一定になった後に、圧力が350psig(2.5MPa)になるまでHFPPを反応器にゆっくり加えた。次にTFEを反応器に加えて600psig(4.2MPa)の最終的圧力を得た。次に0.20重量%の過硫酸アンモニウム(APS)および0.20重量%の過硫酸カリウム(KPS)を含有する0.86部の製造したての開始剤水溶液を反応器に0.11部/分で充填し、それにより0.0034部の一緒にされたAPSおよびKPSを充填した。次に、この同じ開始剤溶液を重合の残部のために反応器中に0.0074部/分でポンプ添加した。

20 反応器圧力における10psig(0.07MPa)の低下により示されるように重合が始まった後に、開始後から合計17.5部のTFEが反応器に加えられるまで追加のTFEを反応器に加えて圧力を600psig(4.2MPa)に保った。0.1部/分のTFE添加速度において合計反応時間は175分であった。撹拌器速度を調節することにより反応速度を一定に保った。反応期間の終りに、TFE供給および開始剤供給を停止し、そして撹拌を続けながら反応器を冷却した。反応器内容物の温度が 90°C に達した時に、反応器をゆっくり排気した。大気圧近くまで排気した後に、反応器に窒素を流して残りの単量体を除去した。さらに冷却して、分散液を反応器から 70°C 以下で放出した。分散液の固体含有量は30.4重量%でありそして未処理の分散液の粒子寸法(RDPS)は $0.174\mu\text{m}$ であった。機械的凝析後に、湿った重合体から過剰の水を圧縮しそして次にこの重合体を 150°C の対流空気炉の中で乾燥することにより重合体を単離した。TFE/HFPP/PEVE共重合体は 3.30×10^3 Pa.sのMV、2.53のHEPI(8.1重量%のHFPP)、1.45重量%のPEVE含有量、および 273°C の融点を有していた。未処理の重合体の関する合計不安定部分(TUF)は0.08%だけであり、良好な熱安定性を示していた。製造される1モルの共重合体に関して使用された開始剤の合計量は、以上で概略説明されているMVから計算された重合体分子量を基にして、0.20モル/モルだけであった。この重合体のサンプルを13%の水を含有する湿った空気の中で1.5時間にわたる 360°C に加熱すること(湿潤熱処理、HHT)により安定化させた。その後、TUFは0.03%であった。湿潤熱処理後の合計重量損失は0.16%だけであり、安定化されていない

50

重合体に関する低いTUF値と一致した。安定化された共重合体樹脂から成形されたフィルムはその時破壊するまでに5300サイクルのMIT屈曲寿命を有しており、本発明の方法により製造されたTFE/HFP共重合体が相対的に低いHFP含有量にもかかわらず良好な屈曲寿命を有することを示していた。

【0042】実施例2

エタンの代わりに0.043部のクロロホルムをCTAとして使用したこと以外は、実施例1の工程に本質的に従った。生成物の性質を、基準用の実施例1のものと共に、表1にまとめた。註「nc」は実施例1から変化がないことを示す。データは、この方法におけるクロロホルムの使用も良好な屈曲寿命を有するTFE/HFP共重合体を生成することを示している。HHT前のTUF(0.13%)はHHT後の重量損失と同様に低く、それは本発明の方法により製造される共重合体の全体的な安定性を示している。凝析および乾燥により得られる微*

*細分割形のTFE/HFP共重合体樹脂を1-インチ(2.54-cm)のシングルスクリューハーケ(Haake)押し出し機を使用して、300℃のバレル温度および340°-350℃のダイ温度で、5ボンド/時間(2.3kg/時間)の速度で押し出して立方体とした。このサンプル押し出し生成物のTUFは0.02%と非常に低かった。

【0043】実施例3

クロロホルムの量が0.0163部であることおよび表1に示されている差以外は、実施例2の工程に本質的に従った。註「nc」は実施例1または2から変化がないことを示す。表1にまとめられた生成物の性質は比較的高いMVおよび比較的に長い屈曲寿命を有するTFE/HFP共重合体がこの場合に製造されたことを示している。

【0044】

表1. 実施例2および対照A-Cに関する条件および結果

実施例:	1	2	3	A	B	C
実験条件:						
連鎖移動剤	C ₂ H ₆	CHCl ₃	CHCl ₃	なし	なし	なし
PEVE予備充填(部)	0.43	nc	0.56	nc	0.44	0.26
HFP圧力(MPa)	2.5	nc	nc	nc	nc	3.0
開始剤予備充填(部)	0.0034	nc	0.0033	0.0088	0.0095	0.0113
開始剤溶液ポンプ添加 (部/分)	0.0074	nc	0.013	0.042	0.044	0.048
分散性質:						
固体分(重量%)	30.4	30.3	30.2	31.7	28.3	31.2
RDPS(μm)	0.174	0.184	0.169	0.167	0.162	0.172
樹脂性質:						
MV(10 ⁴ Pa·s)	3.30	4.00	7.4	2.40	2.40	2.23
HFPI	2.53	2.16	2.2	3.38	3.13	4.03
HFP含有量(重量%)	8.1	6.9	7.0	10.8	10.0	12.9
PEVE含有量(重量%)	1.45	1.44	1.72	1.08	1.23	0.79
融点(℃)	273	280	269	258		
MIT屈曲寿命(サイクル)	5300	6240	27000	4400	2950	5770
開始剤/重合体(モル/モル)	0.20	0.21	0.28	0.78	0.83	0.87
HHT前のTUF(%)	0.08	0.13	0.14	0.38	0.52	0.60
HHT後のTUF(%)	0.03	0.02	0.07	0.02	0.01	0.05
HHT後の重量損失(%)	0.16	0.27	0.31	0.47	0.55	0.56
HHT前の-COOH (10 ⁶ 個のC原子当たり)	330	215	174	630	—	750
HHT後の-COOH (10 ⁶ 個のC原子当たり)	2	4	—	1	0	0

対照A-C

表1に示された差以外は、実施例1の工程に本質的に従った。特に、CTAが使用されず、そして開始剤予備充填およびポンプ添加量が比較的高かった。註「nc」は実施例1から変化がないことを示す。生成物の性質も表にまとめられてある。HHT前の比較的高いTUF

値、およびHHT後の比較的高い重量損失は、本発明の方法により製造されたTFE/HFP共重合体に関するものより低い全体的な安定性を示している。データは比較的多い不安定な末端基の数も示している。

【0045】実施例4

比較的低いMVを有する共重合体樹脂を得るように設定

されたCTA（クロロホルム）の量、開始剤予備充填量、およびポンプ添加される開始剤における調節以外は、実施例2の一般的工程によりTFE/HFP共重合体の11個のバッチを製造した。実施例2と比べて、CTAは92重量%増加しそして開始剤予備充填量は28%増加した。ポンプ添加される開始剤の量は配合目的のためにMVを調節する研究室での実施量より幾分変えて、ポンプ添加された開始剤における19%の平均増加をもたらした。対で配合するために未処理の分散液の8個のバッチを選択し、次に凝析し、乾燥し、そして Werner & Pfleiderer Kombiplast[®] 押し出し機（28mmツインスクリューおよびそれに続くシングルスクリュー）を用いて押し出して一般的な立方体（ペレット）にした。例えば元素状弗素による後処理は使用されなかった。押し出し前および後の両方の配合された共重合体樹脂の選ばれた性質が表2に示されている。

【0046】表2.複数バッチ試験に関する樹脂性質

押し出し前の性質:

MV (10 ³ Pa·s)	2.04
HFP I	2.13
HFP含有量 (重量%)	6.8
PEVE含有量 (重量%)	1.35
融点 (°C)	281
MIT屈曲寿命 (サイクル)	1500
開始剤/重合体 (モル/モル)	0.20
HHT前のTUF (%)	0.07
HHT後のTUF (%)	0.00
HHT後の重量損失 (%)	0.21

押し出し後の性質:

MV (10 ³ Pa·s)	1.85
---------------------------	------

HFP I	2.19
HFP含有量 (重量%)	7.0
PEVE含有量 (重量%)	1.34
MIT屈曲寿命 (サイクル)	1000
TUF (%)	0.04

実施例5

実施例4で製造されたTFE/HFP共重合体を使用して、熔融延伸押し出し技術で Nokia-Maillefer 60-mm 押し出し電線を用いて、AWG 24 固体銅導体（20.1ミル=0.51mm直径）上に絶縁押し出し成形した。押し出し機は30/1の長さ/直径比を有しておりそして均一な熔融を与えるための一般的な混合スクリー（Saxtonの米国特許第3,006,029号を参照のこと）が備えられていた。ダイ直径は0.32インチ（8.13mm）であり、案内先端直径は0.19インチ（4.83mm）であり、そしてランドの長さ（land length）は0.75インチ（19.1mm）であった。円錐長さは2インチ（51mm）でありそして水焼入れまでの空気間隙は33フィート（10m）であった。1500フィート/分（456m/分）から出発しそして300フィート/分（91m/分）の増分で2700フィート/分（823m/分）まで増加する押し出しに関する、温度特徴、他の操作条件、および結果が表3に示されている。研究室処理条件下で製造された樹脂の薄壁（0.18mm）絶縁材に対する2400フィート/分（732m/分）までの押し出し速度に関して火花故障がないことは、本発明の方法により製造されたTFE/HFP共重合体が良好に機能したことを示している。

【0047】

【表1】

表3.押し出しのまとめ

温度 (°F / °C)					
後部	695/368				
中央後部	725/385				
中央	735/391				
中央前部	735/391				
前部	740/393				
クランプ	740/393				
アダプター	740/393				
クロスヘッド	740/393				
ダイ	765/407				
溶融	755/402	760/404	762/406	769/409	771/411
電線予備加熱	280/138				
実験条件					
電線速度(m/分)	457	549	640	732	823
クロスヘッド圧力(MPa)	7.0	8.1	8.7	9.1	9.6
引落し比	84.3	84.3	85.1	85.8	82.9
押し出し物性質					
絶縁材直径(mm)	0.876	0.876	0.874	0.871	0.881
静電容量(pF/m)	203	199	197	195	190
電線コーティング長さ(m)	3658	3962	3962	3962	5486
火花故障	1	0	0	0	25

【0048】本発明の主たる特徴および態様は以下のとおりである。

【0049】1. 共重合を水性媒体中で水溶性開始剤、分散剤、および場合により連鎖移動剤の存在下で行って、テトラフルオロエチレンをヘキサフルオロプロピレンと共重合させて、少なくとも0.3%の合計不安定部分を有する部分的-結晶性共重合体を製造する方法において、(a) 該水溶性開始剤の量を減らし、製造される該共重合体分子の半分より多くない部分を該開始剤により開始させ、(b) 場合により使用される該連鎖移動剤の量を増やし、製造される該共重合体分子の開始に関して連鎖移動が該開始剤を補い、(c) 存在するヘキサフルオロプロピレンの量を減らして、(a) および(b) により引き起こされる共重合速度における減少を相殺し、このことが共重合に対してなされる唯一の変化である場合には該共重合体の靱性減少も引き起こし、すなわち該共重合体に加えられるヘキサフルオロプロピレンの量を2.0-5.0のHFPIに相当するようにし、そして(d) 弗素化されたビニルエーテルを該テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンとの共重合用の該水性媒体に、ヘキサフルオロプロピレンにおける減少により生ずる靱性の損失を埋め合わせる量で加え、すなわち該共重合体に加えられる弗素化されたビニルエーテルの量を0.2-0.4重量%とすることにより、該共重合を行って0.2%より多くない合計不安定部分を有する重合された状態の該共重合体を製造することを含

んでなる改良。

【0050】2. テトラフルオロエチレンをヘキサフルオロプロピレンと水性媒体中で水溶性開始剤および分散剤の存在下で共重合させて、少なくとも0.3%の合計不安定部分を有するテトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンの部分的-結晶性共重合体を得る方法において、該共重合を連鎖移動剤の存在下で実施しそして該開始剤が製造される該共重合体分子の半分より多くない部分を開始させるのに有効な量で存在しており、0.2%より多くない合計不安定部分を有する重合された状態の該共重合体を得ることを含んでなる改良。

【0051】3. 該共重合体がヘキサフルオロプロピレンを2.0-5.0のHFPIに相当する量で含んでなる、上記2の改良方法。

【0052】4. 該共重合体がさらに0.2-4重量%の少なくとも1種の弗素化されたビニルエーテルも含んでなる、上記3の改良方法。

【0053】5. テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンを水溶性開始剤および連鎖移動剤を含有する水性媒体の中で共重合することを含んでなり、製造される共重合体分子の半分より多くない部分が該開始剤により開始され、そして製造される該共重合体分子の開始に関して連鎖移動が該開始剤を補う、テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンを含んでなる部分的-結晶性共重合体の水性分散重合方法。

【0054】6. 該共重合体がヘキサフルオロプロピレ

ンを2.0-5.0のHFP Iに相当する量で含んでなる、上記5の方法。

【0055】7. 該共重合体がさらに0.2-4重量%の少なくとも1種の弗素化されたビニルエーテルも含んでなる、上記6の方法。

【0056】8. 重合された状態の該共重合体が0.2%より多くない合計不安定部分を有する、上記5の方 * 法。

* 法。

【0057】9. 該水溶性開始剤の使用量が1モルの製造される重合体当たり0.5モルより多くない、上記5の方法。

【0058】10. 該水溶性開始剤の使用量が1モルの製造される重合体当たり0.35モルより多くない、上記9の方法。

【手続補正書】

【提出日】平成9年3月10日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】

【実施例】弗素重合体組成は300℃で圧縮成形された0.095-0.105mm厚さのフィルム上でフーリエ変換赤外(F T I R)分光法を用いて測定された。HFP測定に関しては、米国特許第4,380,618号に記載されている方法が使用された。この方法の適用においては、約10.18 μm および約4.25 μm で見られる帯の吸収が使用された。HFP含有量はHFP指数(HFP I)、すなわち10.18 μm の吸収対4.25 μm の吸収の比、として表示される。HFP含有量(重量%)は $3.2 \times \text{HFP I}$ として計算された。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】PEVEは9.17 μm における赤外帯からF T I R分光法を用いて測定された。PEVE含有量

(重量%)は $1.3 \times 9.17 \mu\text{m}$ 吸収対4.25 μm 吸収の比として計算された。9.17 μm における吸収はT F E / H F P二元重合体基準フィルムを用いて測定され、9.17 μm 帯の上に重なる強い吸収を引算する。4.25 μm の内部厚さの吸収は基準フィルムを使用せずに測定された。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】合計不安定部分(TUF)が重合体不安定性の測定値として使用された。共重合体樹脂の重量測定されたサンプルを窒素雰囲気下で360℃に加熱し、そして重量損失 ΔW_1 および ΔW_2 をそれぞれ1時間後および2時間後に測定した。次に、TUFを $TUF = 2 \Delta W_1 - \Delta W_2$ として計算しそして最初の重量に関して(すなわち、%で)表示した。使用した高温において生ずる背景分解から比較的短時間(1時間以内)で起きたと判定された不安定物体の影響を分離するためにこの差が利用された。TUFは、不安定性末端基による重量損失および一般的にHFPジアドに起因する骨格不安定性部分による重量損失の合計と解釈される。